

**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :	A1	(11) International Publication Number:	<b>WO 98/54230</b>
C08F 10/00, 4/642		(43) International Publication Date:	3 December 1998 (03.12.98)
(21) International Application Number:	PCT/EP98/03099	(81) Designated States:	JP, US, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) International Filing Date:	26 May 1998 (26.05.98)		
(30) Priority Data:		Published	
97108467.8	26 May 1997 (26.05.97)	With international search report.	
(34) Countries for which the regional or international application was filed:	BE et al.	Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.	
(71) Applicant (for all designated States except US):	FINA RESEARCH S.A. [BE/BE]; Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (BE).		
(72) Inventors; and			
(75) Inventors/Applicants (for US only):	RAZAVI, Abbas [IR/BE]; Domaine de la Brisée 35, B-7000 Mons (BE). BELLIA, Vincenzo [IT/BE]; Rue Charles Bernier 4, B-7110 Maurage (BE).		
(74) Common Representative:	FINA RESEARCH S.A.; Patent Dept., Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (BE).		

(54) Title: METALLOCENE CATALYST COMPONENT FOR USE IN PRODUCING ISOTACTIC POLYOLEFINS

## (57) Abstract

Provided is a metallocene catalyst component for use in preparing isotactic polyolefins, which component has the general formula (I):  $R''(C_pR_1R_2R_3)(C_{p'}R'_n)MQ_2$  wherein  $C_p$  is a substituted cyclopentadienyl ring;  $C_{p'}$  is a substituted or unsubstituted fluorenyl ring;  $R''$  is a structural bridge imparting stereorrigidity to the component;  $R_1$  is a substituent on the cyclopentadienyl ring which is distal to the bridge, which distal substituent comprises a bulky group of the formula  $XR^*_3$  in which X is chosen from Group IVA, and each  $R^*$  is the same or different and chosen from hydrogen or hydrocarbyl of from 1 to 20 carbon atoms,  $R_2$  is a substituent on the cyclopentadienyl ring which is proximal to the bridge and positioned *non-vicinal* to the distal substituent, and is of the formula  $YR\#_3$ , in which Y is chosen from Group IVA, and each  $R\#$  is the same or different and chosen from hydrogen or hydrocarbyl of 1 to 7 carbon atoms,  $R_3$  is a substituent on the cyclopentadienyl ring which is proximal to the bridge and is a hydrogen atom or is of the formula  $ZR\$_3$ , in which Z is chosen from Group IVA, and each  $R\$$  is the same or different and chosen from hydrogen or hydrocarbyl of 1 to 7 carbon atoms, each  $R'n$  is the same or different and is hydrocarbyl having 1 to 20 carbon atoms in which  $0 \leq n \leq 8$ ; M is a Group IVB transition metal or vanadium; and each Q is hydrocarbyl having 1 to 20 carbon atoms or is a halogen.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-526730

(P2001-526730A)

(43)公表日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 F 4/64  
10/00

識別記号

F I

テ-マコード<sup>\*</sup> (参考)

C 08 F 4/64  
10/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21)出願番号 特願平11-500228  
(86) (22)出願日 平成10年5月26日(1998.5.26)  
(85)翻訳文提出日 平成11年11月25日(1999.11.25)  
(86)国際出願番号 PCT/EP98/03099  
(87)国際公開番号 WO98/54230  
(87)国際公開日 平成10年12月3日(1998.12.3)  
(31)優先権主張番号 97108467.8  
(32)優先日 平成9年5月26日(1997.5.26)  
(33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (EP)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 フイナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム  
ベルギー・ビー-7181セネフ・ゾーヌアン  
デュストリエルシー  
(72)発明者 ラザビ, アバス  
ベルギー・ビー-7000モン・ドメヌドラブ  
リゼ35  
(72)発明者 ベリア, ピンセンソ  
ベルギー・ビー-7110モーラージュ・リュ  
シャルルベルニエ4  
(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】 アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するためのメタロセン触媒

(57)【要約】

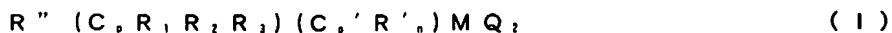
成分が一般式 (I)

$R''(C_nR_1R_2R_3)(C_pR'_n)MQ_z$   
を有する、但し式中、  $C_n$  は置換シクロペントジエニル環であり、  $C_p$  は置換または未置換フルオレニル環であり、  $R''$  は成分に立体的硬さを与える構造架橋であり、  $R_1$  は該架橋に遠位のシクロペントジエニル環上の置換基であり、但しこの遠位の置換基は式  $X R''$  の嵩高な基を含んでなり、なお  $X$  はIVA族から選択され、各  $R'$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、  $R_2$  は該架橋に近位のシクロペントジエニル環上の置換基であり、該遠位の置換基に近接して存在せず、そして式  $Y R \#$  のものであり、但し  $Y$  はIVA族から選択され、各  $R \#$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、  $R_3$  該架橋に近位のシクロペントジエニル環上の置換基であり且つ水素原子または式  $Z R \$$  のものであり、但し  $R \$$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、各  $R'$  は同一でも異なってもよく且つ炭素数1

-20のヒドロカルビルから選択され、但し  $0 \leq n \leq 8$  であり、  $M$  はIVB族の遷移金属またはバナジウムであり、そして各  $Q$  は炭素数1-20のヒドロカルビルまたはハロゲンである、アイソタクチックポリオレフィンを製造するのに使用するためのメタロセン触媒成分が提供される。

## 【特許請求の範囲】

## 1. 成分が一般式



[式中、  $C$  は置換シクロペニタジエニル環であり、  $C'$  は置換または未置換フルオレニル環であり、  $R''$  は成分に立体的硬さを与える構造架橋であり、  $R_1$  は該架橋に遠位のシクロペニタジエニル環上の置換基であり、 但しこの遠位の置換基は式  $X R'$  の嵩高な基を含んでなり、 なお  $X$  はIVA族から選択され、 各  $R'$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、  $R_2$  は該架橋に近位のシクロペニタジエニル環上の置換基であり、 該遠位の置換基に近接して存在せず、 そして式  $Y R \#$  のものであり、 但し  $Y$  はIV A族から選択され、 各  $R \#$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、  $R_3$  は該架橋に近位のシクロペニタジエニル環上の置換基であり且つ水素原子または式  $Z R \$$  のものであり、 但し  $Z$  はIVA族から選択され、  $R \$$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、 各  $R'$  は同一でも異なってもよく且つ炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、 但し  $0 \leq n \leq 8$  であり、  $M$  はIVB族の遷移金属またはバナジウムであり、 そして各  $Q$  は炭素数1-20のヒドロカルビルまたはハロゲンである]

を有する、 アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するためのメタロセン触媒成分。

2.  $R_1$  が  $C(CH_3)_3$ 、  $C(CH_3)_2Ph$ 、  $CPh_2$  または  $Si(CH_3)_3$  である、 請求の範囲1の触媒成分。

3.  $R_1$  が  $C(CH_3)_3$  である、 請求の範囲2の触媒成分。

4.  $Y$  が炭素である、 請求の範囲1-3のいずれかの触媒成分。

5.  $Z$  が炭素である、 請求の範囲1-4のいずれかの触媒成分。

6.  $R_2$  が  $CH_3$  である、 上記請求の範囲のいずれかの触媒成分。

7.  $R_2$  が  $CH_3$  である、 上記請求の範囲のいずれかの触媒成分。

8.  $R''$  が炭素数1-20のアルキリデン、 ジアルキルゲルマニウムまたはシ

リコンまたはシロキサン、アルキルホスフィン或いはアミンである、上記請求の範囲のいずれかの触媒成分。

9. R" がイソプロピリデンまたはジメチルシランジイルである、請求の範囲 8 の触媒成分。

10. M がジルコニウムまたはチタンである、上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分。

11. Q がハロゲンである、上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分。

12. フルオレニル環が 4 及び 5 位の両方において未置換である、上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分。

13. 成分がイソプロピリデン (3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ZrCl<sub>2</sub>、またはジメチルシランジイル (3-t-ブチル-2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> を含んでなる、上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分。

14. (i) 上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分及び (ii) R<sub>2</sub> が架橋に対して近位であり且つ遠位の置換基に対して近接して位置するその幾何的異性体を含んでなる、アイソタクチックポリオレフィン

の製造に使用するためのメタロセン触媒成分。

15. イソプロピリデン (3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ZrCl<sub>2</sub>、またはイソプロピリデン (3-t-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> を含んでなる、アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するためのメタロセン触媒成分。

16. (a) 上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分及び (b) 触媒成分を活性化しうるアルミニウムまたはホウ素含有共触媒を含んでなる、アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するための触媒系。

17. 更に不活性な担体を含んでなる、請求の範囲 16 の触媒系。

18. 請求の範囲 1-13 のいずれか 1 つの触媒成分及び該触媒成分を活性化する共触媒の、アイソタクチックポリオレフィンの製造に対する使用法。

19. 請求の範囲 14 または請求の範囲 15 の触媒成分及び該触媒成分を活性

化する共触媒の、マルチモーダルな分子量分布を持つアイソタクチックポリオレフィンの製造に対する使用法。

20. 請求の範囲16または請求の範囲17の触媒系を、反応域中、重合条件下に少なくとも1つのオレフィンと接触させることを含んでなる、アイソタクチックポリオレフィンの製造法。

21. オレフィンがプロピレンである、請求の範囲20の方法。

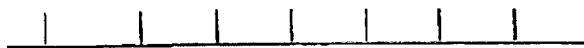
## 【発明の詳細な説明】

# アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するためのメタロセン触媒 技術分野

本発明は、アイソタクチックポリオレフィン、特にポリプロピレンの製造に使用するためのメタロセン触媒成分に関する。更に本発明は、メタロセン触媒成分を導入した触媒系、及びそのようなアイソタクチックポリオレフィンを製造するための方法に関する。

背景の技術

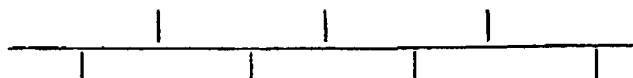
炭素数3またはそれ以上のオレフィンは、アイソタクチック立体配置を有する重合体を与えるように重合させることができる。例えばプロピレンのポリプロピレンへの重合において、アイソタクチック構造は、典型的には連続した単量体の第3級炭素原子に結合するメチル基が重合体の主鎖を通して仮の分子面の同一側にあるとして記述される。これはフィッシャー投影式を用いると次のように書くことができる。



この構造を記述する他の方法は、NMR分光法を使用する方法である。アイソタクチックペントッドに対するボビー (Bovey) のNMR命名法は、... mmmm...である。ここに「m」は「メソ」ダイアッド或いは分子面の同一側にある連続したメチル基を表す。

主鎖 アイソタクチック構造に対して、シンジオタクチック重合体は、

の連続した単量体の第3級炭素に結合するメチル基が重合体の分子面の反対側に交互に存在する重合体である。フィッシャー投影式を用いれば、シンジオタクチック重合体の構造は次のように書ける。



NMR命名法では、シンジオタクチックペントッドは...rrrrr...と書ける。ここに「r」は分子内に交差にある連続したメチル基を持つ「ラセミ」

のダイアッドを表す。

アイソタクチック及びシンジオタクチック重合体に対比されるアタクチック重合体は、反復単位に規則性はない。アタクチック重合体は、シンジオタクチックまたはアイソタクチック重合体と異なって結晶性でなく、本質的にワックス状の生成物である。

触媒は3種類すべての種類の重合体を製造することが可能ではあるけれど、非常に少量のアタクチック重合体を含む、主にはアイソタクチックまたはシンジオタクチックの重合体を製造することは望ましい。C<sub>2</sub>対称性メタロセン触媒はポリオレフィンの製造において公知である。例えばC<sub>2</sub>対称性ビスインデニル型ジルコノセンは、高分子量の高融点アイソタクチックポリプロピレンを生成することができる。しかしながらこのメタロセン触媒の製造は費用と時間がかかる。最も重要なことは、最終触媒がしばしば好ましくない割り合いのラセミ及びメソ異性体の混合物からなることである。このメソ立体異性体は、重合反応におけるアタクチックポリプロピレンの生成を避けるために分離しなければならない。

ヨーロッパ特許第0537130号は、アイソタクチックポリプロピ

レンの製造におけるC<sub>2</sub>対称性メタロセン触媒の使用を開示している。好適な触媒はイソプロピリデン(3-t-ブチル-シクロペンタジエニルフルオレニル)ZrCl<sub>2</sub>である。この触媒は嵩高なt-ブチル基をイソプロピリデン橋に対して遠いシクロペンタジエニル環に有している。またこの触媒は、1つだけの立体異性体からなり、従ってその合成の最終段階において異性体メタロセンの分離を必要としないという利点を持つ。この触媒を用いるポリプロピレンの製造はアイソタクチックポリプロピレンを与えるけれど、この重合体は幾何的欠陥があり且つ比較的低分子量であるために貧弱な機械的性質を示す。

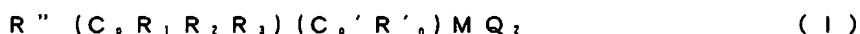
この重合体鎖中の幾何的欠陥は、各单量体単位が次のそれとの関係において頭-尾で位置する完全なアイソタクチックポリオレフィンを生成するだけでなく、单量体の誤った挿入が起こって、頭-頭または尾-尾の不適当な組み合わせを与える場合に起こる。ヨーロッパ特許第0619325号によれば、典型的には0.4%の頻度で誤った挿入が起こる。これらのいわゆる(2-1)幾何的欠陥は

、ポリプロピレン鎖の主鎖における4つのCH<sub>2</sub>基をもたらす異性化過程によつて、部分的にいわゆる(1-3)挿入に移行する。これは重合体の物理的及び機械的性質に悪影響を及ぼし、低融点の低分子量アイソタクチックポリプロピレンをもたらす。

本発明は従来法の欠陥を克服することを目標とする。

#### 発明の詳細な説明

本発明は第1の観点において、アイソタクチックポリオレフィンを製造するのに有用な、一般式



を有するメタロセン触媒を提供する。式中、C<sub>1</sub>は置換シクロペンタジエニル環であり、C<sub>2</sub>'は置換または未置換フルオレニル環であり、R''は成分に立体的硬さを与える構造架橋であり、R<sub>1</sub>は該架橋に遠位のシクロペンタジエニル環上の置換基であり、但しこの遠位の置換基は式X R'<sub>1</sub>の嵩高な基を含んでなり、なおXはIVA族から選択され、各R'<sub>1</sub>は同一でも異なつてもよく且つ水素または炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、R<sub>2</sub>は該架橋に近位のシクロペンタジエニル環上の置換基であり、該遠位の置換基に近接して存在せず、そして式Y R#<sub>2</sub>のものであり、但しYはIVA族から選択され、各R#<sub>2</sub>は同一でも異なつてもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、R<sub>3</sub>該架橋に近位のシクロペンタジエニル環上の置換基であり且つ水素原子または式Z R\$<sub>3</sub>のものであり、但しZはIVB族から選択され、R\$<sub>3</sub>は同一でも異なつてもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、各R'<sub>3</sub>は同一でも異なつてもよく且つ炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、但し0≤n≤8であり、MはIVB族の遷移金属またはバナジウムであり、そして各Qは炭素数1-20のヒドロカルビルまたはハロゲンである。

1つの具体例において、本発明のメタロセン触媒成分は一般式



を有する。式中、C<sub>1</sub>は置換シクロペンタジエニル環であり、C<sub>2</sub>'は置換または未置換フルオレニル環であり、R''は成分に立体的硬さを与える構造架橋であり

、 $R_1$ は該架橋に遠位のシクロペニタジエニル環上の置換基であり、但しこの遠位の置換基は式 $X R'$ の嵩高な基を含んでなり、なお $X$ はIVA族から選択され、各 $R'$ は同一でも異なってもよく且

つ水素または炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、 $R_2$ は該架橋に近位のシクロペニタジエニル環上の置換基であり、該遠位の置換基に近接して存在せず、そして式 $Y R \#$ のものであり、但し $Y$ はIVA族から選択され、各 $R \#$ は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、各 $R'$ は同一でも異なってもよく且つ炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、但し $0 \leq n \leq 8$ であり、MはIVB族の遷移金属またはバナジウムであり、そして各Qは炭素数1-20のヒドロカルビルまたはハロゲンである。

本発明のメタロセン触媒成分を用いて製造されるポリオレフィンは、アイソタクチックであることばかりでなく、幾何的欠陥が実質的ないことが発見された。従って、これによって製造されるポリオレフィンは、典型的には150000-600000程度の高い重量平均分子量及び高められた融点を含め、改良された機械的性質を示す。理論に拘束されたくはないが、シクロペニタジエニル環上の嵩高な基が重合反応の立体特異性に寄与し、一方シクロペニタジエニル環上の近位の置換基が単量体挿入の幾何的特異性と分子量の増加に寄与すると推定される。

嵩高な遠位の置換基 $R_1$ において、Xは好ましくはCまたはSiである。 $R'$ はヒドロカルビル、例えばアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチルまたはフェニルである。 $R_1$ シクロペニタジエニル環の1つの炭素原子に結合するヒドロカルビルを含んでなってよく、または該環の2つの炭素原子に結合していてもよい。好ましくは $R_1$ は $C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2P$   
 $h$ 、 $C_P$

$h$ または $Si(CH_3)_2$ 、最も好ましくは $C(CH_3)_2$ である。

近位の置換基  $R_1$  及び  $R_2$  は好ましくは  $C_6H_5$  である。

構造架橋  $R''$  は、2つの  $C_6$  環を橋架けする、好ましくは脂肪族または芳香族炭素数1-20のアルキリデン、ジアルキルゲルマニウムまたはシリコンまたはシロキサン、アルキルホスフェンまたはアミンである。  $R''$  は、好ましくは2つの  $C_6$  環がケイ素原子で橋架けされるジメチルシランジイル、または2つの  $C_6$  環がイソブロピリデンの2位で橋架けされるイソブロピリデンである。

$M$  は好ましくはジルコニウムまたはチタン、最も好ましくはジルコニウムである。 $Q$  はヒドロカルビル、例えばアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチルまたはフェニルであつてよい。 $Q$  は好ましくはハロゲンである。

フルオレニル環  $C_7$  は8つまでの置換基  $R'$  を持つことができる。この基の各々は同一でも異なってもよく、アルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチルまたはフェニルから選択されるヒドロカルビルであつてよい。これらの置換基は単量体の金属への配位を妨害しないように選択しなければならない。それゆえに好ましくは、フルオレニル環は架橋に対して遠位の4及び5位の両方が未置換である。

更なる観点において、本発明は(Ⅰ)メタロセン触媒成分及び(Ⅱ)

$R_1$  が架橋に対して近位であり且つ遠位の置換基に対して近接して位置するその幾何的異性体(*regiosomer*)を含んでなる、アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するための該メタロセン触媒成分を提供する。

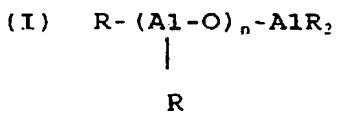
そのような幾何的異性体は、触媒成分(Ⅰ)を作る合成過程で「副生物」として生成するから、しばしば比較的容易に製造できる。

驚くべきことに、該幾何的異性体を含む触媒成分はマルチモーダルな、特にバイモーダルな分子量分布を持つアイソタクチックポリオレフィンの製造に使用で

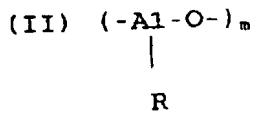
きることが発見された。

更なる観点において、本発明は（a）上述したような触媒成分及び（b）この触媒成分を活性化しうるアルミニウムまたはホウ素含有共触媒を含んでなる、アイソタクチックポリオレフィンの製造に使用するための該触媒系を提供する。適当なアルミニウム含有共触媒はアルモキサン、アルキルアルミニウム及び／またはルイス酸を含んでなる。

本発明の方法に有用なアルモキサンはよく知られており、好ましくは低量重合線状アルモキサンの場合には、式



で表される、そして低量重合環式アルモキサンの場合には、式



で表される低量重合の線状及び／または環式アルキルアルモキサンを含

んでなる。式中、nは1-40、好ましくは10-20であり、mは3-40、好ましくは3-20であり、RはC<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキル基、好ましくはメチルである。一般に例えばトリメチルアルミニウムと水からのアルモキサンの製造においては、線状及び環式化合物の混合物が得られる。

適当なホウ素含有共触媒は、トリフェニルカルベニウムポロネート、例えばヨーロッパ特許第0427696号に記述されているようなテトラキス-ベンタフルオロフェニル-ボラトートリフェニルカルベニウム、またはヨーロッパ特許第0277004号（6ページ30行-7ページ7行）に記述されているような一般式 [L'-H] + [Bar, Ar, X, X,] - のものを含んでなってよい。

本触媒系は、均一である溶液重合法または不均一であるスラリー法で使用することができる。溶液法において、典型的な溶媒は、炭素数4-7の炭化水素、例えばヘプタン、トルエンまたはシクロヘキサンを含む。スラリー法においては、

触媒系を不活性な担体、特に多孔性の固体担体、例えばタルク、無機酸化物、及び樹脂担体材料、例えばポリオレフィンに固定化することが必要である。好ましくは担体材料は細かく粉碎された形の無機酸化物である。

本発明において好適に使用される適当な無機酸化物材料は、2a、3a、4aまたは4b族の金属酸化物、例えばシリカ、アルミナ及びこれらの混合物を含む。単独でまたはシリカまたはアルミナと組合わせて使用できる他の無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニアなどである。しかしながら他の適当な担体材料は、例えば微粉碎した機能化ポリオレフィン、例えば微粉碎ポリエチレンであってもよい。

好ましくは担体は表面積 $200 - 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 及び孔容量 $0.5 - 3 \text{ ml/g}$ のシリカである。

固体担持触媒の製造に有用に用いられるアルモキサン及びメタロセンの量は、広範に変えることができる。好ましくはアルミニウムと遷移金属のモル比は、1 : 1 - 100 : 1、好ましくは5 : 1 - 50 : 1の範囲である。

メタロセン及びアルモキサンの担体材料への添加順序は、変えることができる。本発明の好適な具体例によれば、適当な不活性の炭化水素溶媒に溶解したアルモキサンを、同一のまたは他の適当な炭化水素液体中にスラリー化した担体材料に添加し、ついでこのスラリーにメタロセン触媒の混合物を添加する。

好適な溶媒は、鉱油及び反応温度で液体であり且つ個々の成分と反応しない種々の炭化水素を含む。有用な溶媒の例は、アルカン、例えばベンタン、イソベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びノナン、シクロアルカン、例えばシクロベンタン及びシクロヘキサン、並びに芳香族、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びジエチルベンゼンを含む。

好ましくは担体材料をトルエンでスラリー化し、そしてメタロセン及びアルモキサンをトルエンに溶解し、これを担体材料に添加する。

更なる観点において、本発明は上述したような触媒成分及びこの触媒成分を活性化する共触媒の、アイソタクチックなポリオレフィン、好ましくはポリプロピレンの製造に対する使用法を提供する。また更なる観点において、本発明は(i)

) 触媒成分及び ( i i )  $R_2$  が架橋に対して近位であり且つ遠位の置換基に対して近接して位置するその幾何的異性

体を含んでなるメタロセン触媒成分の、マルチモーダルな分子量分布、特にバイモーダルな分子量分布を持つアイソタクチックなポリオレフィン、特にポリプロピレンの製造に対する使用法を提供する。

更なる観点において、本発明は、重合条件下の反応域において上述したような触媒系を、少なくとも1つのオレフィン、好ましくはプロピレンと接触させることを含んでなるアイソタクチックなポリオレフィン、特にポリプロピレンの製造に対して使用する方法を提供する。

本触媒成分は技術的に公知の適当な方法で調製できる。一般に触媒成分の製造は架橋したジシクロペニタジエンの生成及び分離を含んでなり、ついでこれをハロゲン化金属と反応させて架橋したメタロセン触媒を製造する。

ある具体例において、架橋したメタロセン触媒成分の製造法は、嵩高な及び非嵩高な置換基を有する置換シクロペニタジエンを、架橋した置換ジシクロペニタジエンを製造するのに十分な反応条件下に、フルオレンと接触させることを含んでなる。この方法は、更に架橋したジシクロペニタジエンを錯体化して架橋されたメタロセンを製造するのに十分な反応条件下に、該架橋した置換ジシクロペニタジエンを上述したような式  $M Q_k$  と接触させることを含む。但し式中、  $M$  及び  $Q$  はそれぞれ先に定義した通りであり、そして  $0 \leq k \leq 4$  である。架橋したジシクロペニタジエンを金属化合物と接触させる段階は、塩素化された溶媒中で行うことができる。

更なる具体例において、本方法は、嵩高な及び非嵩高な置換基を有する置換シクロペニタジエンを、式  $R^{\pm} SiH_aI$  のアルキルシリルクロライドと反応させることを含んでなる。式中、  $R^{\pm}$  は炭素数1-20の

ヒドロカルビルであり、  $H_aI$  はハロゲンである。隨時置換されたフルオレンの第2の当量を添加して、ケイ素で架橋した置換シクロペニタジエニル-フルオニル配位子を製造する。続く工程は金属、例えば  $Zr$ 、  $Hf$  及び  $Ti$  に配位した

架橋ジ置換シクロペントジエニル-フルオレニル配位子を製造する上述した段階と同様である。

更なる具体例において、本方法は置換シクロペントジエンをフルベン（*t*-*u*-*v*-ene）生成試剤と接触させて、置換フルベンを生成させることを含んでなる。続いて第2段階において、このフルベンをフルオレンと反応させて、炭素で架橋された置換シクロペントジエニル-フルオレニル配位子を製造する。これはMCI（但し、MはZr、Hf及びTi）との反応後に所望のメタロセン触媒を生成するであろう。

今や本発明は、添付する図面を参照して、単に例示の目的で更に詳細に記述されよう。

#### 図面の簡単な説明

図1は、イソプロピルデン（3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル-フルオレニル）ZrCl<sub>2</sub>のX線回折分析で得られるような本発明の好適な触媒成分の3次元構造を例示する。

図2は、イソプロピルデン（3-*tert*-ブチル-2-メチルシクロペントジエニル-フルオレニル）ZrCl<sub>2</sub>のX線回折分析で得られるような本発明の好適な触媒成分の3次元構造を例示する。

図3は、図1及び2で示した異性体の混合物を触媒成分として用いて40℃下に製造したアイソタクチックポリプロピレンのゲルバーミエーションクロマトグラフィーの結果を示す。

図4は、図1及び2で示した異性体の混合物を触媒成分として用いて

60℃下に製造したアイソタクチックポリプロピレンのゲルバーミエーションクロマトグラフィーの結果を示す。

**実施例1：イソプロピリデン（3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニルフルオレニル）ZrCl<sub>2</sub>の合成**

#### A) トリメチルフルベンの合成

磁気攪拌子及び窒素導入口を備えた丸底フラスコに、新しく準備したメチルシクロペントジエンを含むメタノール350mlを窒素下に（-78℃で）導入し

た。この溶液に、メタノール 50 ml 中アセトン 28.6 g の溶液を滴々に添加した。続いてピロリジン 52.5 g を添加した。この反応混合物を室温で 24 時間攪拌した。酢酸で中和及び有機相の分離後、溶媒を蒸発させ、残る黄色の油を蒸留に供した。6,6,3-トリメチルフルベン及び 6,6,5-トリメチルフルベンの混合物が収率 65 % で得られた。

#### B) メチル-t-ブチル-シクロペンタジエンの合成

段階 A で得た生成物を 2 リットルのフラスコに入れ、ジエチルエーテル 350 ml に溶解し、0 ℃まで冷却した。この溶液にエーテル中メチルリチウム 140.6 ml (1.6 モル) を滴下した。反応は数時間で完了した。NH<sub>4</sub>Cl の飽和水溶液 40 ml を添加した後、有機相を分離し、MgSO<sub>4</sub> で乾燥した。ついで溶媒の蒸発により、黄色の油を 2 つの立体異性体として定量的に分離した。

#### C) t-ブチル-トリメチルフルベンの合成

段階 B で得て、メタノール 40 ml に溶解した生成物 12.60 g を、500 ml のフラスコに入れた。この混合物を -78 ℃まで冷却した。ついでエタノール 10 ml 中アセトン 2.15 g をゆっくり添加した。

次にメタノール 10 ml 中ピロリジン 4 g を添加した。6 時間後に、酢酸 10 ml を添加して反応を終了した。有機相の分離後、乾燥、溶媒の蒸発及び蒸留により橙色の油を得た (8.95 g)。

#### D) 2,2-[ (3-t-ブチル-メチル-シクロペンタジエニル) フルオレニル] プロパンの合成

THF 100 ml 中フルオレン 3.8 g を、窒素下に、丸底フラスコに入れた。ついでエーテル中メチルリチウム 14.2 ml (1.6 モル) を添加した。この反応混合物を 3 時間攪拌し、ついで THF 10 ml に溶解した段階 C の生成物 4.70 g と反応させた。8 時間後に NH<sub>4</sub>Cl の飽和水溶液を添加して反応を停止させた。有機相を分離し、溶媒を蒸発させ、表題の化合物 8.5 g を 2 つの主なアイソモノマー、即ち 2,2-[ (3-t-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) フルオレニル] プロパン及び 2,2-[ (3-t-ブチル-2-メチル-シクロペンタジエニル) フルオレニル] プロパンの油状混合物として得

た。

E) イソプロピリデン (3-*t*-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> (1) 及びイソプロピリデン (3-*t*-ブチル-2-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> (2) の混合物の合成

段階 D で得られた配位子 2 g を窒素下に THF 250 ml に溶解し、エーテル中メチルリチウム 7.3 ml (1.6 モル) と反応させた。この反応混合物を夜通し攪拌した。翌日溶媒を蒸発させ、配位子のジアニオンを単離し、これをエーテル 200 ml 中において ZrCl<sub>4</sub> 3.8 g と -78 °C で反応させた。この混合物を室温で 6 時間攪拌した。(1) は (2) よりもジクロロメタンに溶解しないから、2 つの異性体は溶媒

分離により分離できた。

イソプロピリデン (3-*t*-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> を回収し、その構造を図 1 に示す。

実施例 2：イソプロピリデン (3-*t*-ブチル-2-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> の合成

段階 E の終わりにおける溶媒分離後に、イソプロピリデン (3-*t*-ブチル-2-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> を回収する以外、実施例 1 の合成法に従った。この異性体の構造を図 2 に示す。

実施例 3：イソプロピリデン (3-*t*-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> 及びイソプロピリデン (3-*t*-ブチル-2-メチル-シクロペンタジエニルフルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> の混合物の合成

2 つの異性体の溶媒分離の段階を省略する以外、実施例 1 の合成法に従った。

実施例 4：重合法 I

下表に報告する量で純粋なプロピレンを用いまたはシクロヘキサンまたはイソブタンのような希釀剤を用いて、各重合反応を 4 リットルのベンチ反応器で行った。重合は、反応器への導入 3 分前に MAO (メチルアルミニノキサン) [ウイトコ (WITCO) から入手した 30% トルエン溶液] 1 ml と予め接触させたメタロセン (0.5-5 mg) を導入することによって開始させた。

表 1 及び 2 は実施例 1 の触媒系を用いたポリプロピレンの製造結果を示す。実験番号 1 - 4 は、純粋なポリプロピレン（バルク - 番号 1）を、

希釀剤シクロヘキサン（番号 2）及び 2 つの異なる水素分圧でイソブタン（番号 3 及び 4）を用いたものと比較する。これらの実験番号の各々に対する重合温度は 60 °C であった。実験番号 5 及び 6 は、それぞれ 70 °C 及び 80 °C という高温でのプロピレンのバルク重合を比較する。約 200000 - 約 450000 の分子量の得られることは明白である。少なくとも 139 °C の、この場合には約 140 °C の溶融温度を示すポリプロピレンが得られた。得られた重合体は、（結果を示さないが）ゲルバーモエーションクロマトグラフィーによるとモノモーダル性を示した。

(17)

表1 - iPr(5-Me-3-tBu-Cp Flu)ZrCl<sub>2</sub>を用いる重合

実験番号	重合温度 (°C)	時間 収量 (g/10分) (gPP/gCat/時)	MI <sub>1</sub> (g/10分) (Da)	Mn (Da)	Mw (Da)	D	D' (°C)	溶融温度
1	60	54,000	3.64	67,700	458,500	1,334,000	6.8	2.9
2	60	50,500	1.74	120,000	402,200	936,000	3.4	2.3
3	60*	96,000	3.08	74,400	333,800	880,000	4.5	2.6
4	60**	110,000	13.56	68,000	248,600	581,000	3.7	2.3
5	70	110,500	7.53	74,200	306,000	1,066,000	4.1	3.5
6	80	130,000	13.50	62,800	213,900	499,000	3.4	2.3
								142.4
								143.8

記号: MI<sub>1</sub> = メルトイソデックス ; Mn = 数平均分子量 ; Mw = 重量平均分子量 ;

$$D = M_w/M_n; D' = M_z/M_w$$

1.ハルクロン； 2.シクロヘキサン中スリー； 3.イソブタン中スリー

(\*): 0.25 NI H2; (\*\*): 1 NI H2

表2は、実施例1による触媒を、表1の対応する実験番号で示されるような

重合条件下に用いて得られた重合体のミクロタクティシティーを示す。この結果は<sup>13</sup>C NMRを用いて決定した。ポリプロピレンは純粋なアイソタクチック形(mmmmm)のペンタッドを80%以上で含み、誤った挿入の頻度は実質的に検出できないように見えた。

表3及び4は実施例2の触媒系を用いたポリプロピレンのバルク重合に関する対応するデータを示す。この場合のポリプロピレンの重量平均分子量は、実施例1の触媒を用いて製造したポリプロピレンよりも非常に低かった。表3に報告される溶融温度は表1のものよりも低かった。表4は表1の2つの実験番号の重合体のミクロタクティシティーを示す。この結果から純粋なアイソタクチックペンタッドのパーセントは、表2に報告したものと比べて低下していることが明らかであろう。重要なことは、表2では誤った挿入の頻度が実質的に検出できなかつたのに対し、表4では0.4%までの誤った挿入頻度が見出された。

表2  
 $\text{LiBr}(\text{5-Me-3-tBu-Cp Flu})\text{ZrCl}_2$  の場合のミクロタクティシティー

実験 番号	monomer%	nmer%	mnr%	反転%	NMR 摂別
1	85.8	5.3	5.1	2.5	検出されず 2224
2	86.8	5.2	4.7	2.3	(1) 4080
3	83.9	6.1	5.3	2.5	(1) 4344
4	84.0	5.8	5.2	2.5	(1) 2368
5	82.8	6.3	5.6	2.7	/ 2272
6	83.8	6.2	5.4	2.4	(1) 7128

(1) : 反転は認められるが、少量すぎて定量化できない

表3 - iPr<sub>2</sub>(2-Me-3-tBu-Cp Flu)ZrCl<sub>2</sub> を用いるバルク重合

実験番号	重合温度 (°C)	時間 収量 (gPP/gCat/h)	Mn (Da)	Mz (Da)	D (Da)	D' (°C)	溶融 温度 (°C)	
1	40	179,000	37,400	96,600	409,000	2.6	4.2	101.4
2	60	99,000	22,100	73,800	431,000	3.3	5.8	110.9

記号： MI<sub>w</sub> = マルトインテックス ; Mn = 数平均分子量 ; M<sub>w</sub> = 重量平均分子量 ;

$$D = M_w/M_n; D' = M_z/M_w$$

表4 - iPr<sub>2</sub>(2-Me-3-tBu-Cp Flu)ZrCl<sub>2</sub>の場合のミクロタクティシティー

実験番号	重合温度 (°C)	mmrr%	mrmm%	mrmm%	反転%	NMR 捕別
1	40	61.1	12.3	13.4	6.0	0.2~0.4 5000
2	60	69.3	10.6	10.3	4.9	0.1~0.2 3976

異性体  $iPr(2\text{-Me-3-tBu-Cp Flu})ZrCl_2 + iPr(5\text{-Me-3-tBu-Cp Flu})ZrCl_2$  の混合物を用いるバルク重合

表5

実験番号	重合温度 (°C)	時間 収量 (gPP/gCat/h)	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	D	D'	溶融温度 (°C)
1	40	2,250	27,800	336,700	1,524,000	12.1	4.5	133.1
2	60	5,200	45,700	255,000	906,800	5.6	3.6	136.7

記号:  $MI_2 = \text{スルトイノテクス}$ ;  $Mn = \text{数平均分子量}$ ;  $Mw = \text{重量平均分子量}$ ;  
 $D = Mw/Mn$ ;  $D' = Mz/Mw$

表5及び6は、実施例1及び2からの2つの異性体の混合物を用いた対応するプロピレンのバルク重合の結果を示す。これらの重合体は、比較的高い融点を示す。しかしながら単一の異性体イソプロピリデン(3-t-ブチル-5-メチル

－シクロペンタジエニルフルオレニル）・ZrCl<sub>4</sub>を用いた場合の表1に報告したゲルバーミエーションクロマトグラフィーにおいてモノモーダル性を示す重合体と違って、異性体混合物を用いて製造した重合体はバイモーダル性を示した。これは、それぞれ表5の実験番号1及び2の重合体のゲルバーミエーションクロマトグラフィーの結果を示す図3及び4から明らかである。

表6は立体的なペントッド濃度と幾何的欠陥濃度を示す。

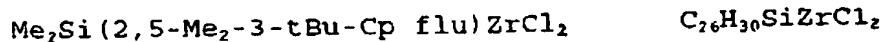
実験 番号	重合 温度 (°C)	mmmr%	mmmr%	mmmr%	mmmr%	反転 %
1	40	62.0	10.6	11.8	4.8	0.3
2	60	74.3	8.2	8.17	3.65	nd

表6

iPr(2-Me-3-tBu-Cp flu)ZrCl<sub>2</sub> + iPr(5-Me-3-tBu-Cp flu)ZrCl<sub>2</sub>

実施例5：ジメチルシリル（2，5-ジメチル-3-t-ブチル-シクロペンタジエニルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド

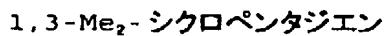
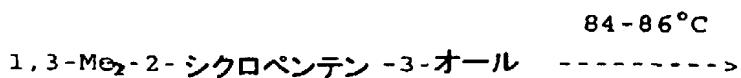
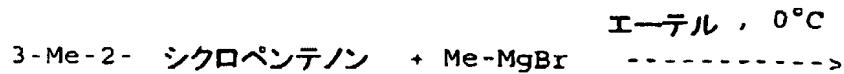
式：



分子量：532.68

## A. 1, 3ジメチルシクロペンタジエンの製造

反応 :



方法 :

メチルマグネシウムブロミド（エーテル中 3.0 モル濃度）200 ml (0.6 モル) 及び無水エーテル 200 ml を、0 °C、窒素下にフラスコへ入れた。ついでこの溶液に、無水エーテル 50 ml 中 3-メチル-2-シクロペンテノン 49.19 g (0.5117 モル) の溶液を滴下した。搅拌期間（1 時間）後、反応混合物は黄赤色になった。反応を更に室温で 24 時間継続した。ついで反応混合物を 0 °C まで冷却した水

500 ml で処理した。分離及び無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥後、有機相の溶媒を室温、真空 (500 - 550 ミリバール) 下に除去した。粘稠な赤色の油が留出し、これを -78 °C で捕集した。ついで 84 - 86 °C で精留することにより、少量（約 5%）の 1-メチルシクロペンタジエンを含む明るい無色の液体 24.10 g (50.13%) を得た。

## B. 1, 3, 6, 6-テトラメチルフルベンの製造

反応 :

メタノール、ピロリジン

1,3-Me<sub>2</sub>-シクロペントジエン + アセトン

-----&gt;

1,3,6,6-Me<sub>4</sub>-フルベン

## 方法：

250m l のフラスコに、メタノール50m l を-78°Cで導入した。ついでこのメタノールに1,3-ジメチルシクロペントジエン24.10g(0.256モル)を添加した。この後、この溶液に、メタノール25m l 中アセトン7.5m l(0.102モル)の溶液を滴下した。最後にメタノール25m l 中ピロリジン12.8m l(0.154モル)の溶液を反応混合物に滴下した。1時間後、反応混合物は赤色になり、更に2日間反応を続けた。ついで酢酸10m l及び水50m lで中和後、反応混合物を分離し、無水MgSO<sub>4</sub>で乾燥した。この有機相の溶媒を真空(10-2ミリバール)下に除去し、明るい赤色の液体15.62g(45.45%)を得た。

## C. 1-t-ブチル-2,4-ジメチルシクロペントジエンの製造

## 反応：

エーテル、0°C

1,3,6,6-Me<sub>4</sub>-フルベン + Me-Li ----->(1-t-Bu-2,4-Me<sub>2</sub>-Cp)-Li<sup>+</sup>(1-t-Bu-2,4-Me<sub>2</sub>-Cp)-Li<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O ----->1-t-Bu-2,4-Me<sub>2</sub>-シクロペントジエン

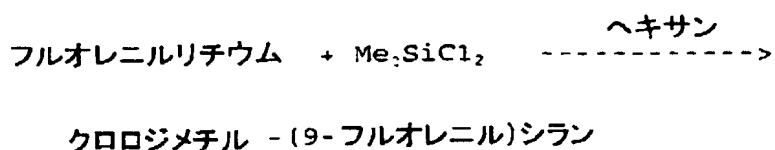
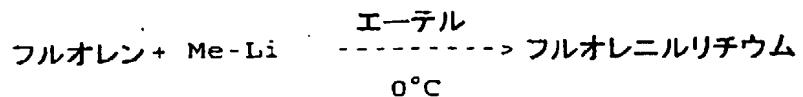
## 方法：

無水エーテル200m l及び1,3,6,6-テトラメチルフルベン15.20g(0.113モル)を、窒素下に1リットルのフラスコに入れた。ついでこの溶液に、メチルリチウム(エーテル中1.6モル濃度)70.8m l(0.113モル)の溶液を添加した。反応を更に室温で24時間続けた。ついで反応混合物をNH<sub>4</sub>Cl(飽和)溶液50m lで処理した。分離及び無水MgSO<sub>4</sub>で乾

燥後、有機相の溶媒を真空（10-2ミリバール）下に除去し、明るい黄色の液体 13.21g (77.63%) を得た。

#### D. クロロジメチル-(9-フルオレニル)シランの製造

反応：



方法：

無水ヘキサン 1000ml 中ジクロロジメチルシラン (80.2ml, 0.64モル) の溶液を、窒素下に 3000ml のフラスコに入れ、溶液を -78℃ に予め冷却した。ついでヘキサン 2000ml 中フルオレニルリチウム (53.13g, 0.32モル) の懸濁液をカヌーレを通してゆっくりと添加し、反応混合物を更に 1 時間この温度で攪拌した。

得られた混合物を徐々に室温まで暖め、更に 1.6 時間攪拌した。ついでこの反応混合物をセライトの詰め物 (250ml) を通して窒素下に滤過した。滤液を濃縮し、-20℃ に夜通し保った。得られる明緑色の結晶を -20℃ でヘキサンから再結晶し、クロロジメチル-(9-フルオレニル)シラン 70.09g (90.68%) を得た。

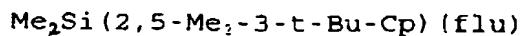
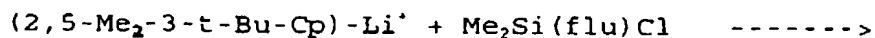
#### E. (2,5-ジメチル-t-ブチル)-ジメチル-(9-フルオレニル)シランの製造

反応：

THF, 0°C



THF



## 方法 :

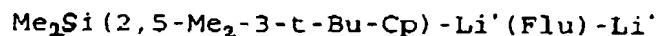
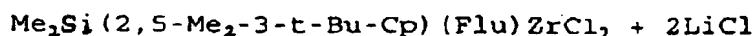
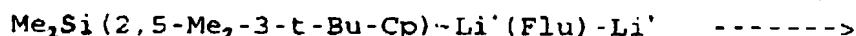
無水テトラヒドロフラン 250 ml 中 1 - t - Bu - 2 , 4 - Me<sub>2</sub> - Cp 1.0 g を、窒素下に 1000 ml のフラスコに入れ、溶液を予め 0 °C に冷却した。ついでこの溶液に、メチルリチウム 41.6 ml (0.0666 モル) の溶液を滴下した。搅拌期間後、反応混合物は白色になった。更に室温で 4 時間反応を続けた。その後、この溶液に、無水テトラヒドロフラン 80 ml 中 クロロジメチル - (9 - フルオレニル) シラン 17.22 g (0.0666 モル) の溶液を滴下した。更に反応を 24 時間継続した。ついで有機相の溶媒を、40 °C で 3 時間真空 (10 - 2 ミリバール) 下に除去した。この配位子を n - ベンタン 2 × 300 ml で抽出した。濾過後、n - ベンタンを 40 °C で真空下に除去し、透明な

褐色の油 23.75 g (95.72 %) を得た。

F. ジメチルシリル (2,5 - ジメチル - 3 - t - ブチル - 9 - クロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの製造

## 反応 :

エーテル 0°C

ZrCl<sub>4</sub>

## 方法：

無水ジエチルエーテル 100 ml 中配位子 10 g を、窒素下に 500 ml のフラスコに入れた。この溶液を 0 °C まで予め冷却した。この溶液に、メチルリチウム (1.6 モル濃度 / ジエチルエーテル) 33.5 ml (0.0357 モル) の溶液を滴々に添加した。搅拌期間 (24 時間) 後、溶媒を真空下に除去した。この赤色の粉末をベンタン 200 ml で洗浄し、赤色の粉末 12.4 g を得た。この赤色のジアニオン配位子を、ベンタン 200 ml 中で 500 ml のフラスコに入れた。この懸濁液にジルコニウムテトラクロリド 6.5 g (0.027 モル) を添加した。混合物は赤褐色になり、更に 24 時間グローブボックス中で反応を継続した。洗浄及び滤過後、赤色の粉末をジクロロメタン 100 ml に溶解させた。溶液を滤過し、滤液を真空下に処理し、橙色の粉末 13.2 g (92.3%) を得た。

## 実施例 6：重合方法 II

下表に報告する量で純粋なプロピレンを用いまたはシクロヘキサンまたはインブタンのような希釈剤を用いて、各重合反応を 4 リットルのベンチ反応器で行った。重合は、反応器への導入 3 分前に MAO (メチルアルミノキサン) [ウイトコ (WITCO) から入手した 30% トルエン溶液] 1 ml と予め接触させたメタロセン (0.5 - 5 mg) を導入することによって開始させた。

表 7 及び 8 は実施例 5 の触媒系を用いたポリプロピレンの製造結果を示す。実験番号 1 - 4 は、純粋なポリプロピレン (バルク - 番号 1) を、希釈剤シクロヘキサン (番号 2) 及び 2 つの異なる水素分圧でイソブタン (番号 3 及び 4) を用いたものと比較する。これらの実験番号の各々に対する重合温度は 60 °C であった。約 50000 - 約 150000 の分子量の得られることは明白である。少なくとも 141 °C の溶融温度を示すポリプロピレンが得られた。得られた重合体は、(結果を示さないが) ゲルバーモエーションクロマトグラフィーによるとモノモーダル性を示した。

表 8 は、実施例 5 による触媒を、表 7 の対応する実験番号で定義されるような重合条件下に用いて得られた重合体のミクロタクティシティーを示す。この結果

は<sup>13</sup>C NMRを用いて決定した。このポリプロピレンは純粋なアイソタクチック形 (mmmm) のペントッドを84%以上で含み、誤った挿入の頻度は実質的に検出できないように見えた。

表7:1-ジメチルシリル-(3-テトラヒドロ-2,5-ジメチルシクロヘン-3-エニルフルオレニル)ジルコニウムジクロロトを用いるバルク重合

実験番号	重合温度 (°C)	時間 収量 (gPP/gCat/時)	MFI (g/10分)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Mz (kDa)	D	D'	溶融 温度 (°C)
1	60	19.500	51.6	22.7	83.8	648.5	3.7	7.7	145.4
2	60	11.950	21.43	56.3	143.0	322.2	2.5	2.3	147.9
3	60	21.400	Too high	21.5	65.2	153.8	3.0	2.4	145.0
4	80	18.300	Too high	10.8	37.0	77.9	3.4	2.1	141.3

記号： MFI - フルトフローインデックス， Mn = 数平均分子量； Mw = 重量平均分子量；

$$D = M_w / M_n; D' = M_z / M_w$$

表8 :  $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-tBu}-2,5\text{-ジメチレン})\text{FluZrCl}_2$  の場合のミクロタクティシティー

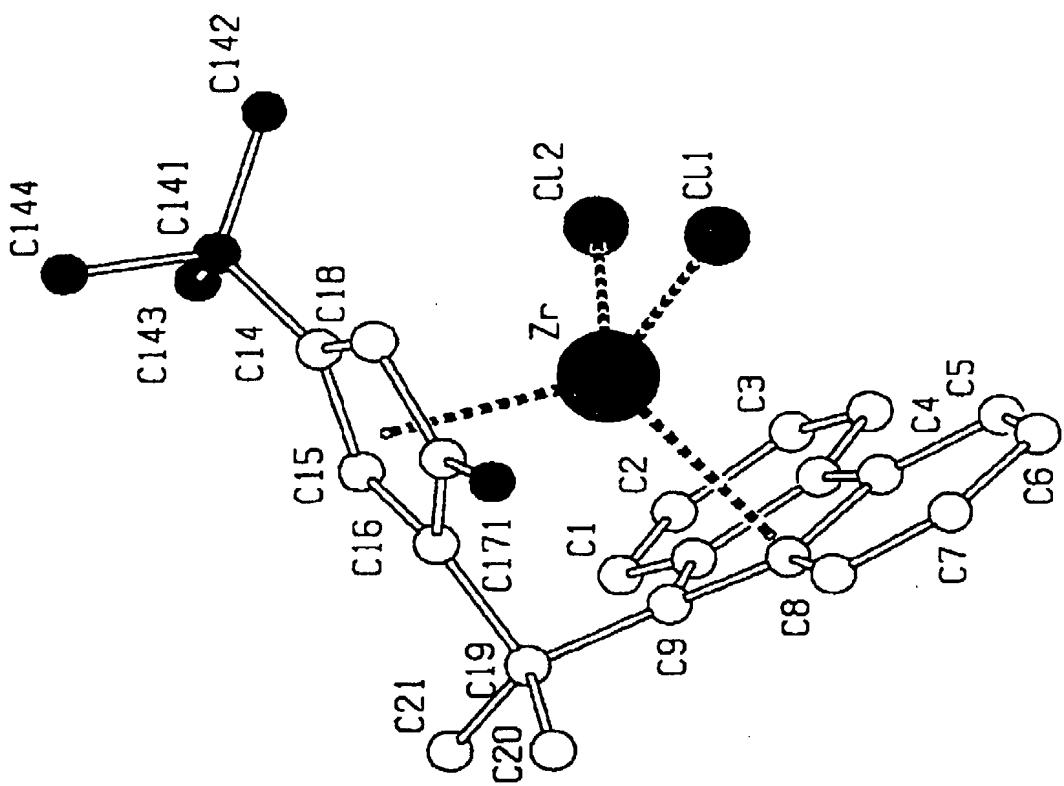
実験番号	重合温度	mmrr%	mrmm%	mmmr%	mrmr%	反転%	NMR 捕別
1	60°C	89.3	3.6	3.4.	1.6	0.11	4728
2	60°C	88.9	3.8	3.2	1.6	(1)または(2)	5840
3	60°C	86.1	4.8	3.9	1.9	(1)または(2)	1848
4	80°C	84.8	5.3	4.2	2.1	(1)	4236

(1) : 反転は認められたが、少量で定量化できず

(2) : 観察されず

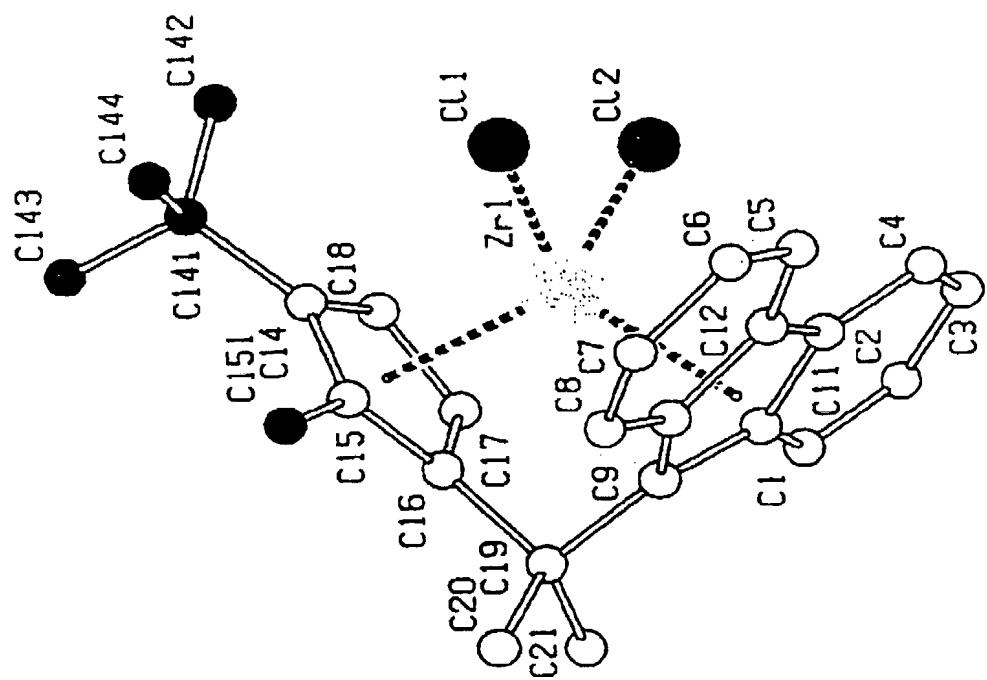
【図 1】

FIGURE 1



【図 2】

FIGURE 2



【図3】

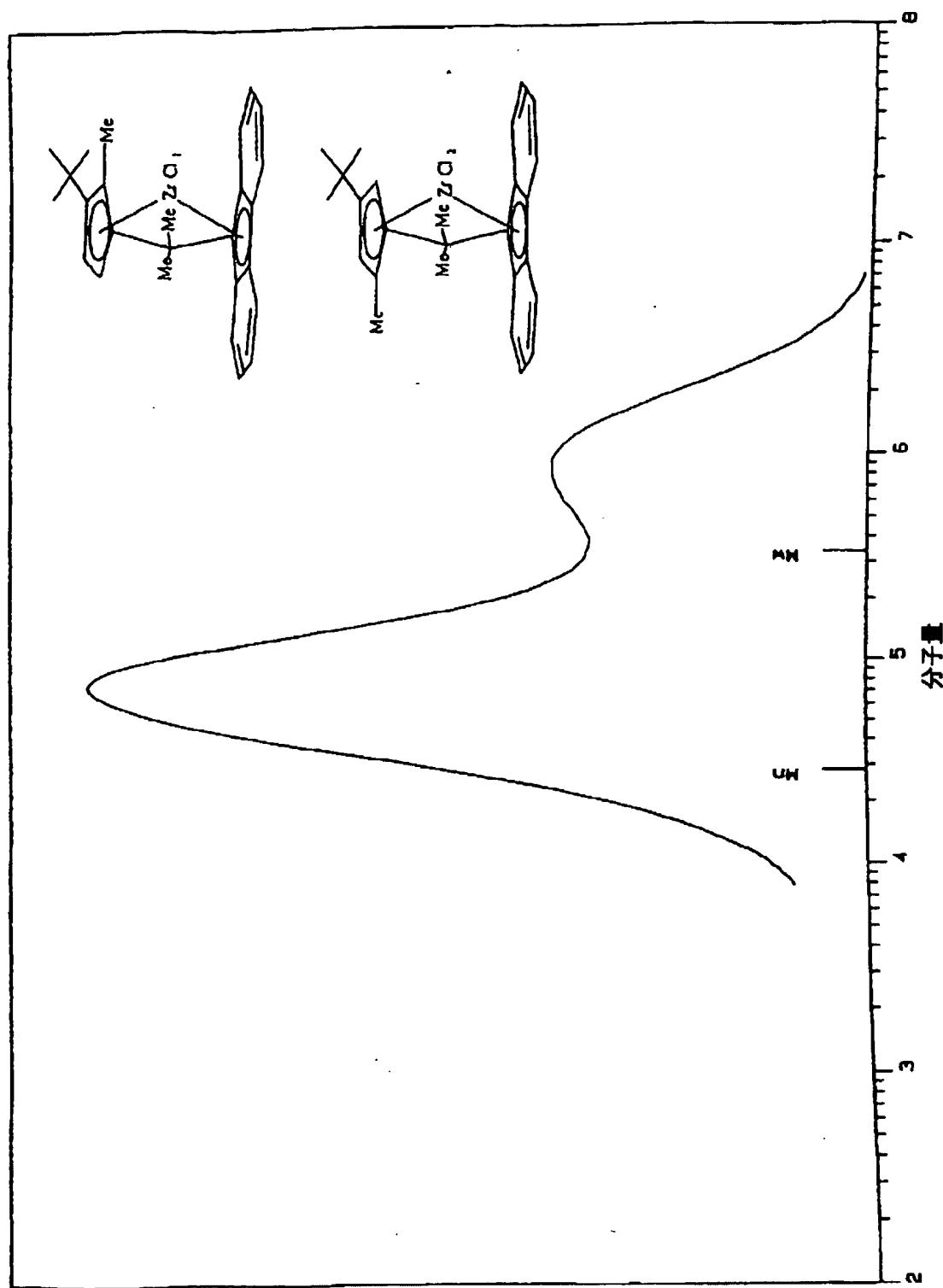


FIGURE 3

【 図 4 】

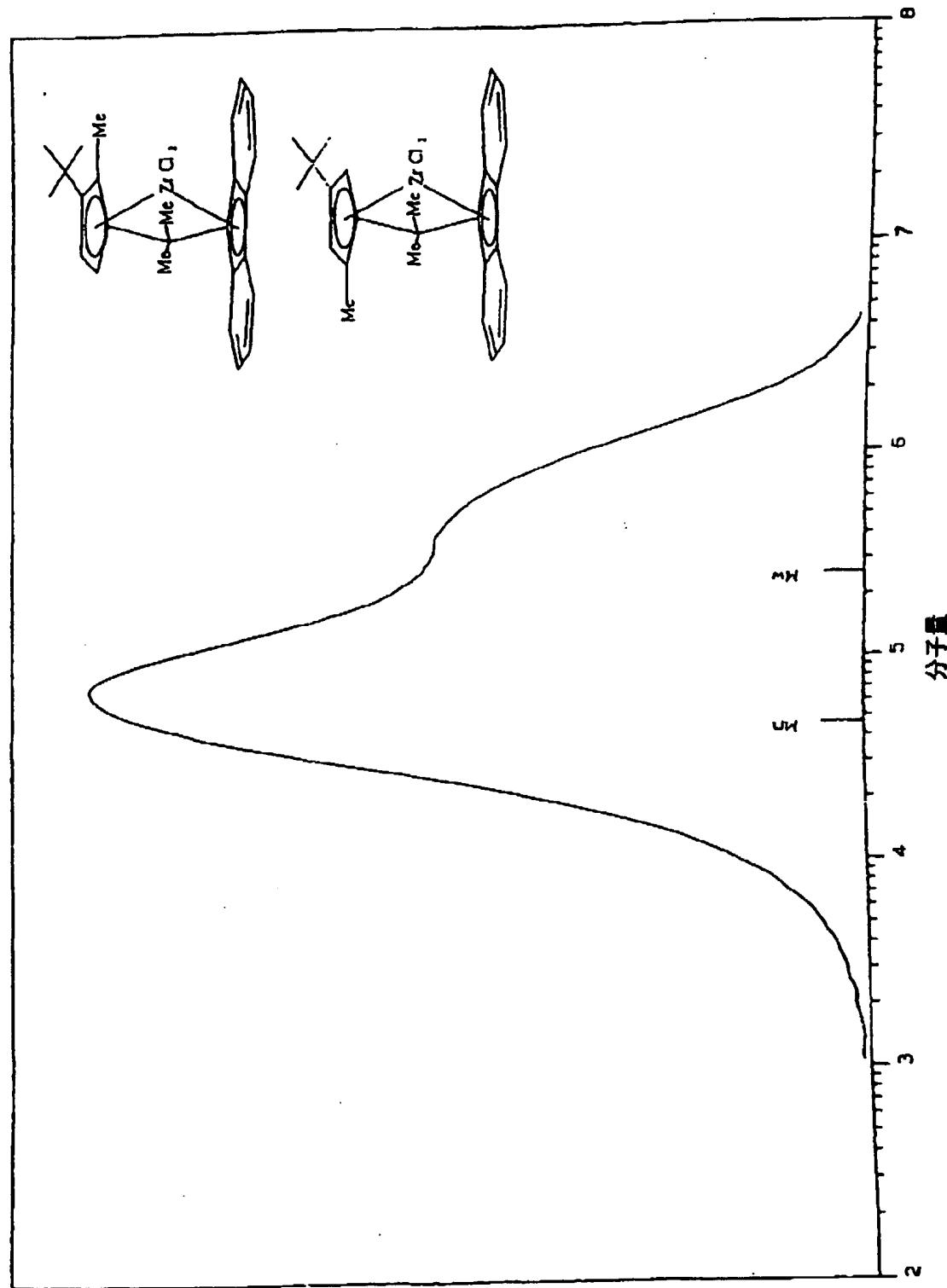


FIGURE 4

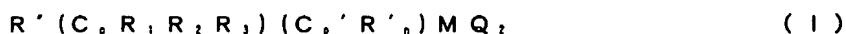
【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年8月4日(1999.8.4)

【補正内容】

請求の範囲

1. 成分が一般式



[式中、  $C_1$  は置換シクロペンタジエニル環であり、  $C_2$  は置換または未置換フルオレニル環であり、  $R'$  は成分に立体的硬さを与える構造架橋であり、  $R_1$  は該架橋に遠位のシクロペンタジエニル環上の置換基であり、 但しこの遠位の置換基は式  $X R'$  の嵩高な基を含んでなり、 なお  $X$  はIVA族から選択され、 各  $R'$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、  $R_2$  は該架橋に近位のシクロペンタジエニル環上の置換基であり、 該遠位の置換基に近接して存在せず、 そして式  $Y R \#$  のものであり、 但し  $Y$  はIV A族から選択され、 各  $R \#$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、  $R_3$  は該架橋に近位のシクロペンタジエニル環上の置換基であり且つ水素原子または式  $Z R \$$  のものであり、 但し  $Z$  はIVA族から選択され、  $R \$$  は同一でも異なってもよく且つ水素または炭素数1-7のヒドロカルビルから選択され、 各  $R'$  は同一でも異なってもよく且つ炭素数1-20のヒドロカルビルから選択され、 但し  $0 \leq n \leq 8$  であり、  $M$  はIVB族の遷移金属またはバナジウムであり、 そして各  $Q$  は炭素数1-20のヒドロカルビルまたはハロゲンである]

を有するメタロセン触媒成分及びこの触媒成分を活性化する共触媒を含んでなる触媒系の、 150000-600000の範囲の重量平均分子量を持つアイソタクチックポリオレフィンの製造における使用法。

2.  $R_1$  が  $C(CH_3)_3$ 、  $C(CH_3)_2Ph$ 、  $CPPh$  または  $Si(CH_3)_4$

$(CH_3)_3$  である、 請求の範囲1の使用法。

3.  $R_1$  が  $C(CH_3)_3$  である、 請求の範囲2の使用法。

4.  $Y$  が炭素である、 請求の範囲1-3のいずれか1つの使用法。

5. Z が炭素である、請求の範囲 1 - 4 のいずれか 1 つの使用法。
6. R<sub>2</sub> が C H<sub>3</sub> である、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
7. R<sub>2</sub> が C H<sub>3</sub> である、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
8. R" が炭素数 1 - 2 0 のアルキリデン、ジアルキルゲルマニウムまたはシリコンまたはシロキサン、アルキルホスフィン或いはアミンである、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
9. R" がイソプロピリデンまたはジメチルシランジイルである、請求の範囲 8 の使用法。
10. M がジルコニウムまたはチタンである、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
11. Q がハロゲンである、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
12. フルオレニル環が 4 及び 5 位の両方において未置換である、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
13. 触媒成分がイソプロピリデン (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル - フルオレニル) ZrCl<sub>2</sub>、及びイソプロピビデン (3 - t e r t - ブチル - 2 - メチルシクロペンタジエニル - フルオレニル) ZrCl<sub>2</sub> を含んでなるメタロセン触媒成分及びこの触媒成分を活性化する共触媒を含んでなる触媒系の、150000 - 600000 の範囲の重量平均分子量を持つアイソタクチックポリオレフィンの製造における使用法。
14. アイソタクチックポリオレフィンの重量平均分子量が 2000  
00 - 450000 の範囲である、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
15. メタロセン触媒成分が (i) 上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒成分及び (ii) R<sub>2</sub> が架橋に対して近位であり且つ遠位の置換基に対して近接して位置するその幾何的異性体を含んでなる、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
16. 触媒系が更に不活性な担体を含んでなる、上記請求の範囲のいずれか 1 つの使用法。
17. 共触媒がアルミニウムまたはホウ素含有共触媒を含んでなる、上記請求

の範囲のいずれか 1 つの使用法。

18. マルチモーダルな分子量分布を有するアイソタクチックポリオレフィンの製造に対する、請求の範囲 17 の使用法。

19. 上記請求の範囲のいずれか 1 つの触媒系を、反応域中、重合条件下に少なくとも 1 つのオレフィンと接触させることを含んでなる、ポリオレフィンが 150000 - 600000 の範囲の重量平均分子量を持つアイソタクチックポリオレフィンの製造法。

20. オレフィンがプロピレンである、請求の範囲 20 の方法。

21. 150000 - 600000 の範囲の重量平均分子量を有し且つ単量体の誤った挿入頻度が  $^{13}\text{C}-\text{n m r}$  で実質的に検知できない、請求の範囲 19 または請求の範囲 20 の方法で得られるアイソタクチックポリオレフィン。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Internat'l Application No PCT/EP 98/03099
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08F10/00 C08F4/642		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification systems followed by classification symbols) IPC 6 C08F C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 631 202 A (EWEN JOHN A) 20 May 1997 see claims; col. 3, lines 45-48	1-21
A	US 5 459 117 A (EWEN JOHN A) 17 October 1995 see claims; col. 8, lines 21-27; col. 4, 29-30 and 42	1-21
A	EP 0 537 130 A (FINA TECHNOLOGY) 14 April 1993 cited in the application see claims	1-21
A	EP 0 747 406 A (FINA TECHNOLOGY) 11 December 1996 see claims	1-21
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
6 October 1998	16/10/1998	
Name and mailing address of the IBA European Patent Office, P.O. 5818 Petersbaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nL Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mergoni, M	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 98/03099

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim No.
A	EP 0 693 497 A (DANUBIA PETROCHEM POLYMER) 24 January 1996 see claims -----	1-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intervnu	of Application No
PCT/EP 98/03099	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5631202	A 20-05-1997	NONE		
US 5459117	A 17-10-1995	NONE		
EP 0537130	A 14-04-1993	US 5416228 A	16-05-1995	
		CA 2077713 A	08-04-1993	
		DE 69213878 D	24-10-1996	
		DE 69213878 T	13-02-1997	
		JP 6122718 A	06-05-1994	
EP 0747406	A 11-12-1996	CA 2178411 A	08-12-1996	
		JP 9136930 A	27-05-1997	
EP 0693497	A 24-01-1996	AT 401519 B	25-09-1996	
		DE 4431643 A	07-03-1996	
		AT 145394 A	15-02-1996	